WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶:

H05B 33/14, 33/10

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/22005

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

18. Juli 1996 (18.07.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/00113

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Januar 1996 (12.01.96)

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

195 00 912.6

13. Januar 1995 (13.01.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Theodor-Heuss-Strasse 35, D-67256 Weisenheim (DE). SCHMIDT, Hans-Werner [DE/DE]; Neisse-Weg 4, D-95445 Bayreuth (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT ARRANGEMENT

(54) Bezeichnung: ELEKTROLUMINESZIERENDE ANORDNUNG

(57) Abstract

An electroluminescent arrangement comprising one or more organic layers, at least one of which is obtained by thermal or radiation induced cross-linking and each of which has at least one charge-transporting compound which may bear cross-linkable groups, in which one of the layer consists completely or partially of a cross-linkable fluorescing compound emitting fluorescent light in the wavelength range from 400 to 800 nm.

(57) Zusammenfassung

Elektrolumineszierende Anordnung, enthaltend eine oder mehrere organische Schichten, von denen mindestens eine durch thermische oder strahlungsinduzierte Vernetzung erhalten wird, und die pro Schicht mindestens eine ladungstransportierende Verbindung, welche vernetzbare Gruppen tragen kann, enthält, wobei eine der Schichten ganz oder teilweise aus einer vernetzbaren fluoreszierenden Verbindung aufgebaut wird, die Fluoreszenzlicht im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm abstrahlt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenica	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mex iko
AT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	1E	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen .	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tachechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadachikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	υG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Elektr lumineszi rende Anordnung

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektrolumineszierende Anordnung, enthaltend eine oder mehrere organische
Schichten, von denen mindestens eine durch thermische oder strahlungsinduzierte Vernetzung erhalten wird und die pro Schicht min10 destens eine ladungstransportierende Verbindung, welche vernetzbare Gruppen tragen kann, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß
eine der Schichten ganz oder teilweise aus einer vernetzbaren
fluoreszierenden Verbindung aufgebaut wird und daß die Verbindung
Fluoreszenzlicht im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm abstrahlt. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher elektrolumineszierender Anordnungen.

Eine elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, daß sie unter Anlegung einer elektrischen Spannung unter 20 Stromfluß Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = light emitting diodes) seit langem in der Technik bekannt. Die Emission von Licht kommt dadurch zustande, daß positive Ladungen ("Löcher") und negative Ladungen (Elektronen) unter Aussendung von Licht kombinieren.

25

Die in der Technik gebräuchlichen LEDs bestehen alle zum überwiegenden Teil aus anorganischen Halbleitermaterialien. Seit einigen Jahren sind jedoch EL-Anordnungen bekannt, deren wesentliche Bestandteile organische Materialien sind.

30

Diese organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau ist in der Figur dargestellt. Die Zahlen 1 bis 10 bedeuten dabei:

- 1 Träger, Substrat
- 2 Basiselektrode
- 3 Löcher-injizierende Schicht
- 4 Löcher-transportierende Schicht
- 40 5 Emitter-Schicht
 - 6 Elektronen-transportierende Schicht
 - 7 Elektronen-injizierende Schicht
 - 8 Topelektrode
 - 9 Kontakte
- 45 10 Umhüllung, Verkapselung

2

Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so daß eine Schicht mehrere Aufgaben üb rnimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen – inklusive der der Emission von Licht – erfüllt. Derartige Systeme sind z.B. in der Anmeldung WO 9013148 auf der Basis von Poly-[p-phenylenvinylen] beschrieben.

10 In der Literatur wird eine Vielzahl von organischen Verbindungen beschrieben, die Ladungen (Löcher und/oder Elektronen) transportieren. Verwendet werden überwiegend niedermolekulare Substanzen, die z.B. im Hochvakuum aufgedampft werden. Einen guten Überblick über die Substanzklassen und ihre Verwendung geben z.B. die Vertöffentlichungen EP-A-387715, US-A-4539507, 4720432 und 4769292. Im Prinzip kann man z.B. alle Substanzen verwenden, die als Photoleiter aus der Elektrophotographie bekannt sind.

Allen diesen EL-Anordnungen, welche auf niedermolekularen

20 Verbindungen basieren, ist gemeinsam, daß sie keine ausreichende
Betriebs-Lebensdauer haben. Während des Betriebs werden die
organischen Leuchtdioden sehr heiß (> 100°C), und dies führt zu
einer Veränderung der Schichten bis hin zu ihrer Zerstörung, so
daß dann eine Leistungsminderung oder völliger Verlust der Funk
25 tion eintritt.

Diese Probleme sollten bei der Verwendung von Polymeren in EL-Anordnungen weniger stark ausgeprägt auftreten. Schichten, die Polymere enthalten, sind jedoch nur wenige beschrieben. So wird 30 z.B. eine EL-Anordnung in der japanischen Offenlegungsschrift JP 4028197 geschildert, welche Polyvinylcarbazol als Bestandteil der Emitterschicht enthält. Das Aufbringen von löslichen Polymeren, wie Polyvinylcarbazol, geschieht mittels Gießen oder Aufschleudern (spin-coating) verdünnter Lösungen. Nachteilig bei 35 diesem Verfahren ist, daß mehrere Schichten auf diese Art nicht aufgebracht werden können, da das Lösungsmittel für die zweite Schicht die erste Schicht anlöst oder zumindest anquillt. Dies führt dann zu einer Vermischung der beiden Schichten an der Grenzfläche und damit zu einer Verringerung der Effizienz. Diese 40 Probleme werden in US-A 4 539 507 ausführlich beschrieben.

Außerdem ist zu beachten, daß die thermische Stabilität von Polymerschichten nicht nur chemisch (Zersetzung), sondern auch physikalisch durch ihre Glas- oder Schmelztemperatur begrenzt 45 ist.

3

Weitere Beispiele für den Einsatz von Polymeren in EL-Anordnungen sind Poly[p-phenylenvinylen] (PPV) und Polyimide. Die Verwendung von PPV in EL-Anordnungen wird in den Dokumenten EP-A-443861, WO-A-9013148, 9203490 und 9203491 beschrieben. Als Vorteil kann 5 die hohe thermische Stabilität des PPV angeführt werden, welches außerdem unlöslich ist.

Polyimid-Schichten werden durch Aufdampfen entsprechender Comonomerer im Hochvakuum und anschließende thermische Bildung des

10 Polyimids erhalten (siehe EP-A-449125). Diese Polymeren sind ebenfalls unlöslich.

Für Anwendungen im EL-Bereich (insbesondere Anzeigeelemente, Displays) gilt diese Unlöslichkeit wegen der dadurch nicht mehr 15 möglichen Photostrukturierbarkeit als Nachteil. Außerdem beschränkt die zur Herstellung der Polymeren erforderliche thermische Behandlung der Schichtträger die Auswahl auf hochtemperaturstabile Substrate, z.B. Glas.

20 Aufgabe der Erfindung war es daher die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten elektrolumineszierenden Anordnungen gefunden.

25

Der Aufbau dieser EL-Anordnungen entspricht prinzipiell dem in der Figur gezeigten Schema, wobei, wie schon angegeben, die Zahl der organischen Schichten vermindert werden kann, wenn einzelne Schichten mehrere Funktionen übernehmen.

30

Diese Kombination mehrerer Funktionen in einer Schicht betrifft vor allem die Schichten 3 bis 7. Bei dem Aufbau der EL-Anordnung kann z.B. auf die Elektronenleiterschicht und die elektronen-in-jizierende Schicht verzichtet werden. Die EL-Anordnung würde dann 35 z.B. neben den Elektroden und dem Substrat aus den Schichten 3 bis 5 bestehen.

Die Schichten weisen vorzugsweise eine Dicke von 10 nm bis 10 μm auf.

40

Im folgenden werden unter Ladungstransportverbindungen alle Verbindungen verstanden, die in irgendeiner Art und Weise Ladungen (Löcher und/oder Elektronen) transportieren. Darunter fallen auch ausdrücklich diejenigen Verbindungen, die Bestand-

45 teile der Emitter-Schicht sind, als photolumineszierende Materialien darstellen, wie z.B. Fluoreszenzfarbstoffe.

4

Bei dem erfindungsgemäßen schichtweisen Aufbau der EL-Anordnung werden die Bestandteile der einzelnen Schichten thermisch oder besonders bevorzugt mit aktinischer Strahlung (z.B. UV-Licht, sichtbares Licht, Elektronenstrahlen oder Röntgenstrahlen) ver-5 netzt. Zunächst wird ein geeignetes Substrat beschichtet. Als Substrate eignen sich z.B. leitfähig beschichtete Gläser und Folien, die mechanisch stabil sind. Das Substrat und die Elektroden sollten bei der Wellenlänge des emittierten Lichtes möglichst wenig absorbieren. In der Regel wird eine entsprechende Lösung, 10 die die Ladungstransportverbindungen neben weiteren, optionalen Bestandteilen wie Bindemitteln, Reaktivverdünnern, Vernetzern und thermischen oder Photo-Initiatoren, enthält, auf ein Substrat aufgeschleudert oder gerakelt, und nach eventueller Trocknung wird der entstandene Film thermisch oder, besonders bevorzugt, 15 mittels aktinischer Strahlung vernetzt. Vorteil letzterer Ausfuhrungsform ist, daß das Substrat kaum thermisch belastet wird. In jedem Fall kann - je nach geplantem Aufbau - nach der Vernetzung sogleich die nächste Schicht aufgebracht werden. Aufgrund der Ausbildung eines unlöslichen polymeren Netzwerks in der 20 gerade behandelten Schicht kann eine Vermischung der frisch-aufgebrachten mit der bereits vernetzten Schicht nicht auftreten. Bei der strahlungsinduzierten Vernetzung können die Schicht oder Schichten durch bildmäßige Belichtung nach bekannten Methoden natürlich auch strukturiert werden, wobei nicht belichtete Stellen 25 durch Auswaschen entfernt werden können. Auf Vernetzung basierende, photostrukturierbare Systeme sind in der Technik bekannt

Ebenfalls möglich ist die Kombination von vernetzten mit 30 unvernetzten Schichten, die auf bekannte Art erhalten werden, beispielsweise durch Aufdampfen oder Aufrakeln und gegebenenfalls anschließendes Fixieren.

(Druckplatten, Photoresiste).

Als ladungstransportierende Verbindungen in den Schichten können 35 erfindungsgemäß alle Verbindungen verwendet werden, die in irgendeiner Art und Weise Ladungen (Löcher und/oder Elektronen) transportieren. Darunter fallen, wie schon gesagt, auch ausdrücklich diejenigen Verbindungen, die Bestandteile der Emitter-Schicht sind, also photolumineszierende Materialien darstellen, 40 wie Fluoreszenzfarbstoffe. Besonders geeignet sind solche Verbindungen, die anionisch, kationisch oder vorzugsweise radikalisch polymerisierbare Gruppen tragen. Ebenfalls bevorzugt sind solche Ladungstransportverbindungen, welche zur Photocycloaddition fähige Gruppen tragen.

PCT/EP96/00113 W 96/22005

5

Als Grundkörper der ladungstransportierenden Verbindungen können aufgeführt werden: tertiäre aromatische Amine, Oxadiazole, Thiadiazole, Benzoxazole, Benztriazol, Naphthalimide, Bisstyryle, Cumarine, Benzofurane, Dibenzanthrone, Phthalocyanine, konden-5 sierte aromatische Systeme, wie Perylene, Pyrene oder Coronene oder Polyenverbindungen, welche vorzugsweise zusätzlich kationisch oder radikalisch polymerisierbare Gruppen oder zur Photocycloaddition fähige Gruppen tragen. Bevorzugt sind solche Verbindungen, die neben ladungstransportierenden auch fluoreszie-10 rende Eigenschaften aufweisen. Hervorzuheben sind darunter Verbindungen aus der Klasse der Perylene, Naphthalimide, Dibenz-

- anthrone, Pyrene, Benztriazole, Oxadiazole, Bisstyryle, Benzoxazole, Cumarine oder Benzofurane sowie Violanthrone und Isoviolanthrone. Besonders bevorzugt sind darunter Verbindungen aus
- 15 der Klasse der Perylene, Naphthalimide, Violanthrone und Isoviolanthrone. Derartige Verbindungen werden vorzugsweise in die Schichten 3, 4, 6 und 7, oder in Kombinationen derselben, eingebracht.
- 20 Als erfindungsgemäß lichtaussendende, d.h. fluoreszierende Verbindungen, die Licht von Wellenlänge zwischen 400 und 800 mm aussenden, kommen insbesondere fluoreszierende Verbindungen in Betracht, die anionisch, kationisch oder vorzugsweise radikalisch polymerisierbare Gruppen tragen. Ebenfalls eignen sich solche
- 25 fluoreszierenden Verbindungen, die sich thermisch oder durch Photocycloaddition vernetzen lassen. Die vernetzbaren fluoreszierenden Verbindungen können dabei als solche oder in Kombination mit anderen vernetzbaren Verbindungen eine oder mehrere Schichten der elektrolumineszierenden Anordnung bilden, bevorzugt ist dabei
- 30 die Schicht 5. Die Polymerisation (Vernetzung) kann mit oder ohne Zusatzstoffe wie Reaktiverdunnern, Vernetzern oder Bindemitteln ausgeführt werden.

Die Perylenverbindungen leiten sich dabei vorzugsweise von 35 3,4,9,10-Perylencarbonsauren oder Derivaten davon ab, die zusätzlich noch in der 1-,6-,7- oder 12-Stellung durch Chlor, Brom, C1- bis C6-Alkoxy oder Phenoxy substituiert sein können. Naphthalimidverbindungen tragen insbesondere am Imidstickstoff und in den Positionen 4 und 5 Substituenten und/oder vernetzbare Grup-

40 pen. Violanthron- und Isoviolanthronverbindungen tragen die vernetzenden Gruppen vorzugsweise über Sauerstoff verknüpft in den Positionen 16 und 17 oder 6 und 15.

Benztriazole entsprechen vorzugsw is der allgemeinen Formel

6

5 in der

B eine über Sauerstoff oder Stickstoff gebundene vernetzbare Gruppe bedeutet und bei denen der Benz- und/oder Phenylenrest noch durch Chlor, Brom, Alkyl oder Alkoxy oder vernetzbare 10 Gruppen substituiert sein können.

Einzelne fluoreszierende Verbindungen sind z.B.:

$$R^1O_2C$$
 CN CO_2R^2

20

25

30

35

$(CH_2)_{\overline{2}} = 0 - C$
bindung 1 2 3

$(CH_2)^{\frac{1}{6}} = 0 - c$ $C = CH_2$ CH_3	(СН ₂) 6 — О — СН — СН ₂
$c = cH_2$ $c = cH_2$ $c = cH_2$	(СН ₂) 6 О —СН — СН ₂

R3 R3	$= \bigvee_{N - R^2}$	° 'E
	R1 — N	

	9		
R³	π		C1
R ²	C4 ^H ₉ CH ₂ — CH	(CH ₂) 6—0—c CH == CH ₂	$(CH_2)^{6} - C$ $CH = CH_2$
R1	CH ₂ 1 = CH ₂	$(CH_2) = 0$ $CH = CH_2$	$(CH_2) = 0 - C$ $CH = CH_2$
Ver-	9	7	ω

			10	
R³	○	C1		C1
R ²	$(CH_2)_6 - 0 - 0$ $CH = CH_2$	$(CH_2)_2 - 0 - c$ $CH_2 = CH_2$ $CH = CH_2$	$(CH_2)_2 - 0 - C$ $CH = CH_2$	(СН ₂) 2 — 0 — СН — СН ₂
R¹	$(CH_2)_6 - 0 - 0$ $CH = CH_2$	$(CH_2)_{2} - 0 - c$ $CH = CH_2$	$(CH_2)_2^0 = 0 - 0$ $CH = CH_2$	(CH ₂) ₂ — 0 — CH == CH ₂
Ver- bindung	6	10	11	12

R1		R ²	R³	
(сн ₂) ₂ — 0 —сн == сн ₂	н — СН2	(СН ₂) 2 — О—СН —СН ₂		
О − (СН,); – 0-	$\int_{0}^{0} z - 0 - \zeta$ CH == CH ₂	$\begin{array}{c} & & & \\ & &$	c1	
—————————————————————————————————————	2) 2 - 0 - Ç CH == CH ₂			11
-3—0—°(cH2)	.—сн == сн	CH_{2}) $G=CH=CH$	\rightarrow .	

			12
R³	() o		
R ²	/ ° \ (СН ₂) 7—СН— СН ₂		CH—(CH ₂), (CH ₂), — CH—CH ₂
R1	CH2),—CH—CH2		CH ₂ —
Ver- bindung	17	Ver- bindung	18

V r- bindung	
19	$CH_2 = CH - \begin{pmatrix} 0 \\ \end{pmatrix}$
	O— (CH ₂) 4
	~
	$\sqrt{-\text{CH} = \text{CH}_2}$

	14	
R ³	$0 - (CH_2)_2 - 0 - C$ $C - CH_2$ $C - CH_2$	о— (СН ₂) 4— о— СН = СН ₂
R ²	$0 - (CH_2)_2 - 0 - C$ CH_3 CH_3	0— (СН2) 4— 0— СН = СН2
R1	CH ₂ — CH CH ₂ — CH C ₄ H ₉	C2H5 CH2—CH
Ver- bindung	20	21

Ver- bindung	R1	R ²	R³
22	CH2 — CH CH2 — CH C4H9	— 0— (СН ₂) 7— СН — СН ₂	о— (СН ₂) ,— СН — СН ₂
23	СН ₂ — СН СН ₂ — СН С4Н9	Н	$0 - (CH_2)_2 - 0 - C$ $CH = CH_2$
24	$(CH_2) = 0 - C$ $CH = CH_2$	н	$0 - (CH_2)_6 - 0 - C$ $CH = CH_2$

Ver- bindung	R ¹	R ²	R ³
25	CH_2) $6-0-c$ $CH=CH_2$	H	NH - C (CH2)11 - O - C CH = CH2
26	$(CH_2)_b - 0 - c$ $CH = CH_2$	O— (CH ₂) 6— O— C CH=CH ₂	0— (CH ₂) 6—0— C CH=CH ₂

2 <u>2</u>	R ²	CH3	CH3
R ¹ O	R1	$\begin{bmatrix} 0 & & & & & & & & & & & & & & & & & & $	(CH ₂) ₂ —0-c c=CH ₂
	V r- bindung	27	28

C_2H_5 V CH_2) $_2$ — 0 — C_5 $C = CH_2$ CH_3	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$(CH_2)_2 - C $ $C = CH_2$ CH_3	$(CH_2)_2 - O - C$ $C = CH_2$ CH_3
29	30

Radikalisch polymerisierbare Gruppen sind solche, bei denen die Polymerisation mit Radikalen gestartet wird. Beispiele derartiger Gruppen sind insbesondere Vinylverbindungen, darunter besonders Vinylcarbonylverbindungen, wie Acrylate, Methacrylate, oder Maleinsäurederivate.

Unter kationisch polymerisierbaren Gruppen werden Gruppen verstanden, die mit Protonensäuren oder Lewis-Säuren unter Bildung 10 von Polymeren reagieren. Beispiele für derartige Verbindungen sind Vinylether und Epoxide.

Anionisch polymerisierbare Verbindungen sind z.B. Cyanacrylate, Methacrylate oder Styrol.

Die radikalisch, anionisch oder kationisch vernetzbaren oder die zur Photocycloaddition befähigten Gruppen sind bevorzugt über Spacer an die fluoreszierenden Verbindungen gebunden.

20 Bevorzugte Spacer sind Gruppen der Formeln

$$\frac{-(CH_2)_n}{n}, \quad -O-(CH_2)_n, \quad -(OC_2H_4)_n$$

$$-(O-CH-CH_2)_n \quad oder \quad -(CH_2)_n$$

30 wobei n eine Zahl von 1 bis 12 bedeutet.

An eine fluoreszierende Verbindung können natürlich eine oder mehrere anionisch, kationisch oder vorzugsweise radikalisch polymerisierbare Gruppen gebunden sein. Die Verwendung von mehr als 35 einer anionisch, kationisch oder radikalisch polymerisierbaren Gruppe ist bevorzugt, da eine Netzwerk-Bildung dabei leichter gelingt.

Zur Photocycloaddition fähige Seitengruppen sind ebenfalls bevor-40 zugt als Substituenten für die erfindungsgemäßen fluoreszierenden Verbindungen. Beispiele derartiger Seitengruppen sind:

wobei X O oder NR ist und die Reste noch weiter, beispielsweise 15 durch Methyl oder Methoxy substituiert sein können und R Wasserstoff oder C_1 - bis C_6 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, bedeutet.

Anstelle einheitlicher zur Vernetzung führender Substituenten 20 können auch Kombinationen der verschiedenen vernetzbaren Substituenten an einem fluoreszierenden Molekül verwendet werden. So kann z.B. an einem fluoreszierendem Molekül eine radikalisch vernetzbare Gruppe, wie ein Acrylsäureester, neben einer zur Photocycloaddition fähigen Gruppe, z.B. einem Zimtsäurederivat vorliegen.

Neben den fluoreszierenden Verbindungen können die Lösungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schichten, wie bereits gesagt, beispielsweise noch (thermische und photochemische) Initiatoren, 30 Bindemittel, Reaktivverdünner, Vernetzer und Verlaufshilfsmittel enthalten, die dem Fachmann aus der Lacktechnik bekannt sind.

Vorzugsweise enthalten die Schichten der elektroluminizierenden Anordnung neben der ladungstransportierenden und fluoreszierenden 35 Verbindung zusätzlich mindestens ein vernetzbares polymeres Bindemittel und/oder mindestens eine vernetzbare niedermolekulare Verbindung.

Für den Fall, daß die fluoreszierenden Verbindungen keine

40 vernetzbaren Gruppen haben, d.h., wenn sie nicht an der NetzwerkBildung teilnehmen, müssen die genannten Zusätze die Bildung des
unlöslichen Netzwerks übernehmen, in dem die fluoreszierenden
Verbindungen dann fixiert sind. Als Bindemittel werden dann
zweckmäßigerweise noch lösliche Polymere verwendet, die vernetz45 bare Seitengruppen tragen, wie sie bereits oben aufg führt sind,
also Acrylate, Methacrylate oder Maleinsäurederivate, Vinylether
oder Epoxide oder zur Photocycloaddition fähige Gruppen. Ein

21

Beispiel für ein Polymer mit zur Photocycloaddition fähigen Seitengruppen ist Poly-[zimtsäurevinylester].

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schichten werden zweckmäßi-5 gerweise die fluoreszierenden Verbindungen gegebenenfalls zusammen mit einem kationisch oder radikalisch wirkenden Initiator, Bindemittel und Reaktivverdünner in einem Lösungsmittel, in dem sie gut löslich sind, gelöst und mittels einer Rakel oder einer Schleuder auf das bereits mit einer Elektrode beschichtete Sub-10 strat aufgebracht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, was ggf. durch leichtes Erwärmen beschleunigt werden kann, wird der resultierende Film mittels aktinischer Strahlung oder durch Erwärmung vernetzt. Die entsprechenden Verfahren (z.B. UV-Härtung, Elektronenstrahlhärtung) sind aus der Lacktechnologie bekannt und 15 bieten demgegenüber keine Besonderheiten, üblicherweise werden bei UV Wellenlängen von 200 bis 450 nm und bei Elektronenstrahlen Energien von 0,3 bis 1 MeV verwendet. Bei der durch Strahlung bewirkten Vernetzung lassen sich die Schichten direkt strukturieren, was z.B. für die Display-Herstellung wichtig ist. Dies 20 geschieht in der Regel analog zu den aus der Resist-Technologie bekannten Verfahren.

Die erhaltene, vernetzte Schicht ist thermisch stabil, unlöslich und mechanisch belastbar. Je nach gewünschter Ausführung können 25 analog weitere Schichten oder sofort die zweite Elektrode, z.B. durch Aufdampfen, aufgebracht werden. Derartige EL-Anordnungen zeichnen sich durch eine besonders gute thermische Belastbarkeit aus.

30 Beispiel

40

4 g Vinylcarbazol wurden zusammen mit 0,1 g der Verbindung der Formel

1,5 g Polyvinylcarbazol und 1,5 g Trimethylolpropantriacrylat in 200 ml Methoxypropanol gelöst. Diese Lösung wurde mittels eines Spin-Coaters auf eine mit leitfähigem ITO (Indium-Zinn-Oxid) beschichtete Glasscheibe aufgeschleudert. Diese Scheibe wurde an-

45 schließend auf einer Heizplatte für 3 min auf 90°C erwärmt. Die Schichtdicke nach Trocknung betrug 240 nm.

96/22005 PCT/EP96/00113

22

Die erhaltene Schicht wurde anschließend 10 min mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (HBO) b strahlt. Dadurch trat Vernetzung ein. Die Schicht war danach in Methoxypropanol unlöslich.

5 Anschließend wurde auf diese Schicht eine Emitter-Schicht aufgebracht. Dazu wurde eine Lösung von 0,01 g der Verbindung 19 und 0,99 g Poly-{zimtsäurevinylester} in 30 ml Toluol aufgeschleudert, getrocknet und durch Bestrahlung mit einer HBO-Lampe vernetzt. Die Schichtdicke betrug 190 nm.

10

Anschließend wurden die Schichten für eine Stunde bei 100°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Als Top-Elektrode wurde eine Aluminiumelektrode verwendet. Das 15 Aluminium wurde in üblicher Weise aufgedampft, die Schichtdicke betrug 30 nm.

Die solcherart hergestellte elektrolumineszierende Anordnung leuchtete bei Anlegen einer Spannung von 91 V orange-rot.

20

25

30

35

Patentansprüche

- Elektrolumineszierende Anordnung, enthaltend eine oder mehrere organische Schichten, von denen mindestens eine durch thermische oder strahlungsinduzierte Vernetzung erhalten wird und die pro Schicht mindestens eine ladungstransportierende Verbindung, welche vernetzbare Gruppen tragen kann, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß eine der Schichten ganz oder teilweise aus einer vernetzbaren fluoreszierenden Verbindung aufgebaut wird und daß die Verbindung Fluoreszenzlicht im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm abstrahlt.
- Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten eine Dicke zwischen 10 nm und 10 µm aufweisen.
- Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fluoreszierende Verbindung aus der
 Klasse der Perylene, Naphthalimide, Dibenzanthrone, Pyrene, Benztriazole, Oxadiazole, Bisstyryle, Benzoxazole, Cumarine, Violanthrone, Isoviolanthrone oder Benzofurane stammt.
- 4. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, enthaltend zuzätzlich mindestens ein vernetzbares polymeres Bindemittel und/oder mindestens eine vernetzbare niedermolekulare Verbindung, wobei entweder die niedermolekulare Verbindung oder die ladungstransportierende Verbindung eine fluoreszierende Verbindung ist.
 - 5. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzbaren Verbindungen radikalisch, anionisch oder kationisch vernetzbare oder zur Photocycloaddition fähige Gruppen enthalten.
- Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die radikalisch, anionisch oder kationisch vernetzbaren oder die zur Photocycloaddition befähigten Gruppen über Spacer an die fluoreszierenden Verbindungen gebunden sind.

Zeichn.

24

 Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Spacer Gruppen der Formeln

5 —
$$(CH_2)_n$$
, — $O - (CH_2)_n$, — $(OC_2H_4)_n$ — $O - (CH_2)_n$ — $O -$

wobei n eine Zahl von 1 bis 12 bedeutet,

verwendet werden.

15

- 8. Elektrolumineszierende Anordnung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten durch Vernetzung mit UV-Strahlung erhalten werden.
- 20 9. Elektrolumineszierende Anordnung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten durch Vernetzung mit Elektronenstrahlen erhalten werden.
- Elektrolumineszierende Anordnung nach den Ansprüchen 1 bis 9,
 dadurch gekennzeichnet, daß als fluoreszierende Verbindung eine Verbindung mit radikalisch polymerisierbaren Gruppen verwendet wird.
- 11. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 10, dadurch 30 gekennzeichnet, daß die fluoreszierende Verbindung als radikalisch polymerisierbare Gruppen gegebenenfalls substituierte Vinylreste trägt.
- Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Photocycloaddition fähigen Gruppen sich von folgenden Struktureinheiten

ableiten,

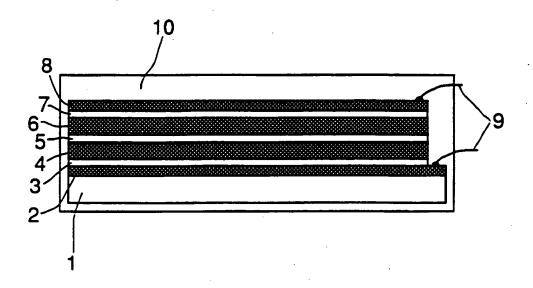
15

wobei X O oder NR ist, und R Wasserstoff oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeutet.

13. Verfahren zur Herstellung einer elektrolumineszierenden Anordnung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Aufbau der verschiedenen organischen Schichten mindestens eine Schicht, welche gewünschtenfalls auch die fluoreszierende Verbindung enthält, durch Auftragung einer Monomerlösung erhält, anschließend das Lösungsmittel entfernt und die Schicht dann thermisch oder strahlungsinduziert vernetzt.

30

35



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interacional Application No
PCT/FD 96/00113

		PCT/EP 9	0/00113		
A. CLASS	HIGH NOF SUBJECT MATTER H05B33/14 H05B33/10				
,					
l.					
	to International Patent Classification (IPC) or to both national classification (IPC)	fication and IPC			
	S SEARCHED locumentation searched (classification system followed by classification	on symbols)			
IPC 6	H05B	•			
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	ruch documents are included in the fields	searched		
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data bas	e and where practical search terms used	<u> </u>		
Licutonic	in the contract of the first meaning scarcis (tights of their one	c and, where proceeding search with more	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.		
X,P	EP,A,O 637 899 (BASF) 8 February see the whole document	1995	1-12		
A	WO,A,88 04467 (APPELBERG) 16 June see claims 1-40	1,2,8			
			:		
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are liste	d in annex.		
* Special ca	stegories of cited documents :	T later document published after the i	nternational filing date		
	'A' document defining the general state of the art which is not or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the				
'E' cartier	considered to be of particular relevance: "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention				
filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone					
citatro	in or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; t cannot be considered to involve an	inventive step when the		
other	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is combined with one or ments, such combination being ob-	more other such docu-		
	ent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	in the art. *&* document member of the same pair	int family		
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international	·		
,	.6 April 1996		07.05.96		
<u> </u>					
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlasn 2	Authorized officer			
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Drouot, M-C			
I	Fax: (+31-70) 340-3016	I DIOUDE, III O			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internacional Application No
PCT/EP 96/00113

Patent document cited in search report	Publication date	Patent memb		Publication date
EP-A-637899	08-02-95	DE-A- CN-A- JP-A-	4325885 1103230 7114987	09-02-95 31-05-95 02-05-95
WO-A-8804467	16-06-88	AU-B- AU-B- EP-A- US-A-	598629 1085088 0301039 5019748	28-06-90 30-06-88 01-02-89 28-05-91

INTERNATI NALER RECHERCHENBERICHT

Internacionales Aktenzeichen
DCT/FD 96/00113

			reifer 30/	<i>7</i> 0113
A. KLAS IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES H05B33/14 H05B33/10			
Nach der I	internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen k	Classifikation und der IPK		
	ERCHIERTE GEBIETE			
Recherchie IPK 6	erter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym H05B	bole)		
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s	sowert diese unter die rech	erchierten Gebiete fa	ilen
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und	evti. verwendete Su	chbegrife)
C. ALS W	/ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			·
Kategone"	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht komme	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х,Р	EP.A,0 637 899 (BASF) 8.Februar : siehe das ganze Dokument	1995		1-12
A	W0,A,88 04467 (APPELBERG) 16.Junsiehe Ansprüche 1-40	i 1988		1,2,8
	itere Veröffenthehungen und der Fortsetzung von Feld C zu	Siehe Anhang P	stentfamilie	
entr	nehmen			
'A' Veröfi aber i	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : Fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Priontättd. Anmeldung nicht kol Erfindung zugrundeli	stum veröffentlicht v Jidiert, sondern nur Jegenden Prinzips od	sternstionalen Anmeldedatum vorden ist und mit der zumVerständnis des der ler der ihr zugrundeliegenden
Anme L° Veröf!	i Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist lentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer		besonderer Bedeutu dieser Veröffentlich	ng; die beanspruchte Erfindu ung meht als neu oder auf tet werden
ander soll o ausge	en im Recherchenbeneht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt)	'Y' Veröffentlichung von kann nicht als auf ert werden, wenn die Ve	besonderer Bedeutu finderischer Tätigkei röffentlichung mit ei	ng; die beanspruchte Erfindu t beruhend betrachtet ner oder mehreren anderen
ene i P°Veröff	fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht fentlichung, die vor dem internstonalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Priontätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen d diese Verbindung für '&' Veröffentlichung, die	cinen Fachmann na	•
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des in		7.0 5.9 6
	L6.April 1996 Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Regulianii abbi ataa Da		
renk wil	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ripswijk	Bevollmächtigter Bed		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Drouot,	M-C	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internacionales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-637899	08-02-95	DE-A- CN-A- JP-A-	4325885 1103230 7114987	09-02-95 31-05-95 02-05-95
WO-A-8804467	16-06-88	AU-B- AU-B- EP-A- US-A-	598629 1085088 0301039 5019748	28-06-90 30-06-88 01-02-89 28-05-91